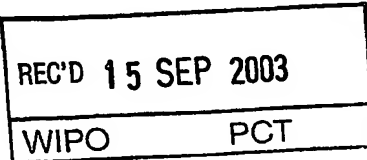


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 37 601.8
Anmeldetag: 16. August 2002
Anmelder/Inhaber: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
Leverkusen/DE
Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von monodispersen
gelförmigen Ionenaustauschern
IPC: C 08 J 5/20

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 05. Juni 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Weihmayer

Verfahren zur Herstellung von monodispersen gelförmigen Ionenaustauschern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von monodispersen gelförmigen Ionenaustauschern mit einer Teilchengröße von 5 – 500 µm.

Ionenaustauscher werden in der Regel durch Funktionalisieren von vernetzten Styrol-Perlpolymerisaten erhalten. So werden zur Herstellung von Kationenaustauschern kovalent gebundene Sulfonsäuregruppen durch Reaktion aromatischer Einheiten des Polymergerüsts mit einem Sulfonierungsmittel, wie z.B. Schwefelsäure erzeugt. Anionenaustauscher enthalten kovalent gebundene Aminogruppen oder Ammoniumgruppen, die beispielsweise durch Chlormethylierung und anschließende Aminierung erzeugt werden können.

In jüngster Zeit haben Ionenaustauscher mit möglichst einheitlicher Teilchengröße - im folgenden „monodispers“ genannt - zunehmend an Bedeutung gewonnen, weil bei vielen Anwendungen aufgrund der günstigeren hydrodynamischen Eigenschaften eines Austauscherbettes aus monodispersen Ionenaustauschern wirtschaftliche Vorteile erzielt werden können. Monodisperse Ionenaustauscher können durch Funktionalisieren von monodispersen Perlpolymerisaten erhalten werden.

Eine der Möglichkeiten, monodisperse Perlpolymerisate herzustellen, besteht im sog. seed/feed-Verfahren, wonach ein monodisperses Perlpolymerisat („Saat“) im Monomer gequollen und dieses dann polymerisiert wird. Seed/feed-Verfahren werden beispielsweise in den EP 0 098 130 B1 und EP 0 101 943 B1 beschrieben.

Die EP-A 826 704 offenbart ein Seed/feed-Verfahren, bei welchem mikroverkapseltes vernetztes Perlpolymerisat als Saat eingesetzt wird.

Ein Problem der bekannten Verfahren zur Herstellung von monodispersen Ionenaustauschern durch seed-feed-Technik besteht in der Bereitstellung von mono-

dispersen Saaten. Eine häufig angewendete Methode ist das Fraktionieren von Perlpolymerisaten mit herkömmlicher, d.h. breiter Teilchengrößenverteilung. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, dass mit steigender Monodispersität die Ausbeute der erwünschten Zielfraktion bei der Siebung stark abnimmt.

5

Durch Verdüsungstechniken lassen sich gezielt monodisperse Perlpolymerisate herstellen. Für Ionenaustauscher geeignete Verdüungsverfahren werden beispielsweise in der EP 0 046 535 B1 und der EP 0 051 210 B2 beschrieben. Ein gemeinsames Kennzeichen dieser Verdüungsverfahren ist ihr sehr hoher technischer Aufwand. Die Verdüungsverfahren führen in der Regel zu Ionenaustauschern mit einer Teilchengröße von 500 – 1200 µm. Ionenaustauschern mit kleineren Teilchengrößen sind nicht oder nur mit deutlich erhöhten Aufwand herstellbar.

10

15

Die EP 0 448 391 B1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Polymerpartikeln einheitlicher Teilchengröße im Bereich von 1 bis 50 µm. Bei diesem Verfahren wird ein Emulsionspolymerisat mit Teilchengrößen von vorzugsweise 0,05 bis 0,5 µm als Saat eingesetzt.

20

In der US 6 239 224 B1 wird ein Seed-feed-Verfahren zur Herstellung von expandierbaren Polystyrolperlen mit einer Teilchengröße von mindestens 200 µm beschrieben.

25

Aus der EP 0 288 006 B1 sind vernetzte monodisperse Perlpolymerisate mit einer Teilchengröße von 1 – 30 µm bekannt. Diese Perlpolymerisate werden durch ein seed-feed-Verfahren erhalten, bei dem vernetzte Saatpartikel verwendet werden.

30

Obwohl zahlreiche Methoden und Verfahren zur Herstellung von monodispersen Perlpolymerisaten bzw. monodispersen Ionenaustauschern vorbeschrieben sind, existiert bisher kein praktikables Verfahren zur gezielten Herstellung von monodispersen Ionenaustauschern mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 µm.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von monodispersen gelförmigen Ionenaustauschern mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 µm welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man

- 5 a) ein unvernetztes monodisperses Saatpolymerisat mit einer Teilchengröße von 0,5 bis 20 µm durch radikalisch initiierte Polymerisation von monoethylenisch ungesättigten Verbindungen in Anwesenheit eines nichtwässrigen Lösungsmittels erzeugt,
 - 10 b) zu diesem Saatpolymerisat ein aktiviertes styrolhaltiges Monomergemisch als Feed zusetzt, das Monomergemisch in die Saat einquellen lässt und bei erhöhter Temperatur polymerisiert, die Schritte Zugabe von Monomergemisch, Einquellenlassen und Polymerisieren gegebenenfalls einmal oder mehrfach wiederholt, wobei das Monomergemisch bei der letzten Zugabe 2
15 bis 50 Gew.-% Vernetzer enthält und
 - c) das entstandene Polymerisat durch Funktionalisierung in Ionenaustauscher überführt.
- 20 Die Teilchengröße der erfindungsgemäßen Ionenaustauscher beträgt 5 bis 500 µm, vorzugsweise 10 bis 400 µm, besonders bevorzugt 20 bis 300 µm. Zur Bestimmung der mittleren Teilchengröße und der Teilchengrößenverteilung sind übliche Methoden, wie Siebanalyse oder Bildanalyse geeignet. Als Maß für die Breite der Teilchengrößenverteilung der erfindungsgemäßen Ionenaustauscher wird das Verhältnis
25 aus dem 90 %-Wert ($\bar{\phi}(90)$) und dem 10 %-Wert ($\bar{\phi}(10)$) der Volumenverteilung gebildet. Der 90 %-Wert ($\bar{\phi}(90)$) gibt den Durchmesser an, der von 90 % der Teilchen unterschritten wird. In entsprechender Weise unterschreiten 10 % der Teilchen den Durchmesser des 10 %-Wertes ($\bar{\phi}(10)$). Monodisperse Teilchengrößenverteilungen im Sinne der Erfindung bedeuten $\bar{\phi}(90)/\bar{\phi}(10) \leq 1,5$, vorzugsweise
30 $\bar{\phi}(90)/\bar{\phi}(10) \leq 1,25$.

Zur Herstellung des unvernetzten Saatpolymerisats gemäß Verfahrensschritt a) werden monoethylenisch ungesättigte Verbindungen eingesetzt, wobei keine mehrfach ethylenisch ungesättigten Verbindungen bzw. Vernetzer verwendet werden.

5

Monoethylenisch ungesättigte Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind: Styrol, Vinyltoluol, alfa-Methylstyrol, Chlorstyrol, Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure wie Methylmethacrylat, Etylmethacrylat, Ethylacrylat, Isopropylmethacrylat, Butylacrylat, Bulylmethacrylat, Hexylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Dodecylmethacrylat, Stearylmethacrylat, oder iso-Bornylmethacrylat. Bevorzugt werden Styrol, Methylacrylat oder Butylacrylat eingesetzt. Gut geeignet sind auch Mischungen unterschiedlicher monoethylenisch ungesättigter Verbindungen.

10

Bei der Herstellung des unvernetzten Saatpolymerisates werden die oben genannten monoethylenisch ungesättigten Verbindung(en) in Anwesenheit eines nichtwässrigen Lösungsmittel unter Verwendung eines Initiators polymerisiert.

15

Erfindungsgemäß geeignete nichtwässrige Lösungsmittel sind Dioxan, Aceton, Acetonitril, Dimethylformamid oder Alkohole. Bevorzugt sind Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol und tert.-Butanol. Gut geeignet sind auch Mischungen verschiedener Lösungsmittel, insbesondere Mischungen verschiedener Alkohole. Die Alkohole können gegebenenfalls auch bis zu 50 Gew.-% Wasser, bevorzugt bis zu 25 Gew.-% Wasser enthalten. Bei Verwendung von Lösungsmittelgemischen können auch unpolare Lösungsmittel, insbesondere Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan und Toluol in Anteilen bis zu 50 Gew.-% mitverwendet werden.

20

25

Das Verhältnis von monoethylenisch ungesättigten Verbindungen zu Lösungsmittel beträgt 1 : 2 bis 1 : 30, vorzugsweise 1 : 3 bis 1 : 15.

30

Die Herstellung des Saatpolymerisates erfolgt vorzugsweise in Anwesenheit eines im Lösungsmittel gelösten hochmolekularen Dispergiermittels.

5 Als hochmolekulare Dispergiermittel sind natürliche und synthetische makro-
molekulare Verbindungen geeignet. Beispiele sind Cellulosederivate, wie Methyl-
cellulose, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Polyvinylacetat, teilverseiftes
Polyvinylacetat, Polyvinylpyrrolidon, Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und
Vinylacetat, sowie Copolymerisate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid.
10 Erfindungsgemäß ist Polyvinylpyrrolidon bevorzugt. Der Gehalt an hochmole-
kularem Dispergiermittel beträgt 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10
Gew.-%, bezogen auf das Lösungsmittel.

Zusätzlich zu den Dispergiermittel können auch ionische und nicht ionische Tenside
eingesetzt werden. Geeignete Tenside sind z.B. Sulfobernsteinsäure-Natriumsalz,
15 Methyltricaprylammoniumchlorid oder ethoxylierte Nonylphenole. Bevorzugt wer-
den ethoxylierte Nonylphenole mit 4 bis 20 Ethylenoxideinheiten. Die Tenside kön-
nen in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-% bezogen auf das Lösungsmittel verwendet
werden.

20 Für die Herstellung des Saatpolymerisates geeignete Initiatoren sind Verbindungen,
die bei Temperaturerhöhung freie Radikale bilden. Beispielhaft seien genannt:
Peroxyverbindungen wie Dibenzoylperoxid, Dilaurylperoxid, Bis-(p-chlorbenzoyl)-
peroxid, Dicyclohexylperoxydicarbonat oder tert.-Amylperoxy-2-ethylhexan, des
weiteren Azoverbindungen wie 2,2'-Azobis(isobutyronitril) oder 2,2'-Azobis(2-
25 methylisobutyronitril). Sofern das Lösungsmittel einen Wasseranteil enthält, ist auch
Natrium- oder Kaliumperoxydisulfat als Initiator geeignet.

Gut geeignet sind auch aliphatische Peroxyester. Beispiele hierfür sind tert.-Butyl-
peroxyacetat, tert.-Butylperoxyisobutyrat, tert.-Butylperoxypivalat, tert.-Butylper-
oxyoctoat, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanonat, tert.-Butylperoxyneodecanoat, tert.-
30 Amylperoxypivalat, tert.-Amylperoxyoctoat, tert.-Amylperoxy-2-ethylhexanonat,

tert.-Amylperoxyneodecanoat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexan, 2,5-Dipivaloyl-2,5-dimethylhexan, 2,5-Bis(2-neodecanoylperoxy)-2,5-dimethylhexan, Di-tert.-butylperoxyazelat oder Di-tert.-amylperoxyazelat.

- 5 Die Initiatoren werden im Allgemeinen in Mengen von 0,05 bis 6,0 Gew.%, vorzugsweise 0,2 bis 4,0 Gew.%, bezogen auf die monoethylenisch ungesättigten Verbindung(en), angewendet.

10 Es können im Lösungsmittel lösliche Inhibitoren verwendet werden. Beispiele für geeignete Inhibitoren sind phenolische Verbindungen wie Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, Resorcin, Brenzkatechin, tert.-Butylbrenzkatechin, Kondensationsprodukte aus Phenolen mit Aldehyden. Weitere organische Inhibitoren sind stickstoffhaltige Verbindungen wie z.B. Diethylhydroxylamin und Isopropylhydroxylamin. Resorzin wird als Inhibitor bevorzugt. Die Konzentration des Inhibitors beträgt 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 – 2 Gew.-%, bezogen auf die
15 monoethylenisch ungesättigten Verbindungen.

20 Die Polymerisationstemperatur richtet sich nach der Zerfallstemperatur des Initiators, sowie nach der Siedetemperatur des Lösungsmittels und liegt typischerweise im Bereich von 50 bis 150°C, vorzugsweise, 60 bis 120°C. Es ist vorteilhaft, bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels unter ständigem Rühren mit einem Gitterrührer zu polymerisieren. Es werden niedrige Rührgeschwindigkeiten angewendet. Beispielsweise beträgt bei 4 Liter Laborreaktoren die Rührgeschwindigkeit eines Gitterrührers 50 bis 250 U/min, bevorzugt 100 bis 150 (U/min = Umdrehungen pro
25 Minute).

Die Polymerisationszeit beträgt im Allgemeinen mehrere Stunden, z.B. 2 bis 30 Stunden.

- 30 Die im Verfahrensschritt a) erfindungsgemäß erzeugten Saatpolymerisate sind hoch monodispers und haben Teilchengrößen von 0,5 bis 20 µm, vorzugsweise 2 bis 15

5 μm . Es wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeiten gefunden, dass die Teilchengröße sich unter anderem durch die Auswahl des Lösungsmittels beeinflussen lässt. So liefern höhere Alkohole, wie n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol und tert.-Butanol größere Teilchen als Methanol. Durch einen Anteil von Wasser oder Hexan im Lösungsmittel kann die Teilchengröße zu niedrigeren Werten verschoben werden. Ein Zusatz von Toluol vergrößert die Teilchengröße.

10 Das Saatpolymerisat kann durch herkömmliche Methoden, wie Sedimentation, Zentrifugation oder Filtration isoliert werden. Zur Abtrennung des Dispergierhilfsmittels wird mit Alkohol und/oder Wasser gewaschen und getrocknet.

15 Im Verfahrensschritt b) wird das Saatpolymerisat mit einem aktivierten styrolhaltigen Monomergemisch als Feed versetzt. Styrolhaltig bedeutet im vorliegendem Zusammenhang, dass das Gemisch 50 bis 99,9, vorzugsweise 80 bis 99,9 Gew.-% Styrol enthält. Die übrigen Bestandteile des Gemisches sind Comonomer, Vernetzer und Initiator für die Aktivierung.

20 Als Comonomere eignen sich mit Styrol copolymerisierbare Verbindungen, wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Ethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat oder Acrylnitril.

25 Vernetzer sind Verbindungen mit zwei oder mehr polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Doppelbindungen im Molekül. Beispielfhaft seien genannt Divinylbenzol, Allylmethacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Butandioldimethacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Butandioldivinylother und Octadien. Divinylbenzol ist bevorzugt. Das Divinylbenzol kann in kommerziell verfügbarer Qualität, welche neben den Isomeren des Divinylbenzols auch Ethylvinylbenzol enthält, eingesetzt werden.

30 Als Initiatoren für den Verfahrensschritt b) kommen die unter Verfahrensschritt a) beschriebenen Radikalbildner in Frage. Die Initiatoren werden im Allgemeinen in

Mengen von 0,1 bis 4,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2,5 Gew.-% bezogen auf das Monomergemisch angewendet. Selbstverständlich können auch Mischungen der vorgenannten Radikalbildner eingesetzt werden, beispielsweise Mischungen von Initiatoren mit unterschiedlicher Zerfallstemperatur.

5

Das Gewichtsverhältnis von Saatpolymerisat zu Monomergemisch beträgt 1 : 1 bis 1 : 1000, vorzugsweise 1 : 2 bis 1 : 100, besonders bevorzugt 1 : 3 bis 1 : 30.

10

Die Zugabe des Monomergemisches zum Saatpolymerisat, erfolgt im Allgemeinen in der Weise, dass zu einer wässrigen Dispersion des Saatpolymerisats eine wässrige Emulsion des Monomergemisches zugesetzt wird. Gut geeignet sind feinteilige Emulsionen mit mittleren Teilchengrößen von 1 bis 10 μm , die mit Hilfe von Rotor-Stator-Mischern oder Mischstrahldüsen unter Verwendung eines Emulgierhilfsmittels, wie z.B. Sulfobernsteinsäureisooctylester-Natriumsalz, hergestellt werden können.

15

20

Die Zugabe des Monomergemisches kann bei Temperaturen unterhalb der Zerfallstemperatur des Initiators erfolgen, beispielsweise bei Raumtemperatur. Es ist vorteilhaft, die das Monomergemisch enthaltende Emulsion unter Rühren innerhalb eines längeren Zeitraums, z.B. innerhalb von 0,25 bis 3 Stunden zuzudosieren. Nach vollständiger Zugabe der Emulsion wird solange nachgerührt, bis das Monomer vollständig in die Saatpartikel eingedrungen ist. Dieses dauert in der Regel 0,5 bis 2 Stunden und kann in einfacher Weise durch lichtmikroskopische Beobachtung einer Probe kontrolliert werden. Die bei der Herstellung der Saatpolymerisat-Suspension und Monomergemisch-Emulsion verwendeten Wassermengen sind in großen Grenzen unkritisch. Im Allgemeinen werden 10 bis 50 %ige Suspensionen bzw. Emulsionen verwendet.

25

30

Das erhaltene Gemisch aus Saatpolymerisat, Monomergemisch und Wasser wird mit mindestens einem Dispergierhilfsmittel versetzt, wobei natürliche und synthetische wasserlösliche Polymere, wie z.B. Gelatine, Stärke, Polyvinylalkohol, Poly-

vinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure oder Copolymerisate aus (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylsäureestern geeignet sind. Sehr gut geeignet sind auch Cellulosederivate, insbesondere Celluloseester oder Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose oder Hydroxyethylcellulose. Die Einsatzmenge der Dispergierhilfsmittel beträgt im Allgemeinen 0,05 bis 1 %, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 %, bezogen auf die Wasserphase.

Die Wasserphase kann darüber hinaus ein Puffersystem enthalten, welches den pH-Wert der Wasserphase auf einen Wert zwischen 12 und 3, vorzugsweise zwischen 10 und 4 einstellt. Besonders gut geeignete Puffersysteme enthalten Phosphat-, Acetat-, Citrat- oder Boratsalze.

Es kann vorteilhaft sein, einen in der wässrigen Phase gelösten Inhibitor einzusetzen. Als Inhibitoren kommen sowohl anorganische als auch organische Stoffe in Frage. Beispiele für anorganische Inhibitoren sind Stickstoffverbindungen wie Hydroxylamin, Hydrazin, Natriumnitrit und Kaliumnitrit. Beispiele für organische Inhibitoren sind phenolische Verbindungen wie Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, Resorcin, Brenzkatechin, tert.-Butylbrenzkatechin, Kondensationsprodukte aus Phenolen mit Aldehyden. Weitere organische Inhibitoren sind stickstoffhaltige Verbindungen wie z.B. Diethylhydroxylamin oder Isopropylhydroxylamin. Erfindungsgemäß wird Resorzin als Inhibitor bevorzugt. Die Konzentration des Inhibitors beträgt 5 - 1000, vorzugsweise 10 - 500, besonders bevorzugt 20 - 250 ppm, bezogen auf die wässrige Phase.

Durch Temperaturerhöhung auf die Zerfallstemperatur des Initiators, im Allgemeinen 60-130°C wird die Polymerisation des in die Saatpartikel eingequollenen Monomergemischs eingeleitet. Die Polymerisation dauert mehrere Stunden, z.B. 3 bis 10 Stunden.

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Zugabe des Monomergemischs über einen längeren Zeitraum von 1 bis 6 Stunden bei einer

Temperatur, bei der mindestens einer der verwendeten Initiatoren aktiv ist. Im Allgemeinen werden bei dieser Verfahrensweise Temperaturen von 60 – 130°C, vorzugsweise 60 – 95°C angewendet.

5 Der Feed-Schritt, d.h. Zugabe von Monomergemisch, Einquellenlassen und Polymerisieren, kann ein oder mehrmals, z.B. 2 bis 10 mal wiederholt werden. Damit ist gemeint, dass das in einem vorangegangenen Feed-Schritt erzeugte Produkt als Saatpolymerisat für den nachfolgenden Feed-Schritt verwendet wird. Durch die mehrfache Wiederholung der Feed-Schritte sind letztendlich aus monodispersen Saatpolymerisaten mit Teilchengrößen von 0,5 bis 20 µm monodisperse Polymerisate mit Teilchengrößen von bis zu 500 µm zugänglich. Der Vergrößerungsfaktor ergibt sich dabei aus dem Gewichtsverhältnis von Saatpolymerisat zu Monomergemisch. Dieses beträgt wiederum 1 : 1 bis 1 : 1000, vorzugsweise 1 : 2 bis 1 : 100, besonders bevorzugt 1 : 3 bis 1 : 30.

15

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, dass der Vernetzergehalt im Monomergemisch wichtig für die hohe Monodispersität der erhaltenen Ionenaustauscher ist. Bei einer mehrmaligen Wiederholung der Feed-Schritte wird nur im letzten Feed-Schritt Vernetzer eingesetzt. Die Vernetzermenge im letzten Feed-Schritt beträgt 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das zugesetzte aktivierte styrolhaltige Monomergemisch.

20

Nach der Polymerisation kann das gebildete Polymerisat mit den üblichen Methoden z.B. durch Filtrieren oder Dekantieren isoliert und gegebenenfalls nach einmaligen oder mehrmaligen Waschen getrocknet und falls gewünscht gesiebt werden.

25

Die Umsetzung des Polymerisates aus Verfahrensschritt b) zum Ionenaustauscher gemäß Verfahrensschritt c) kann nach bekannten Verfahren erfolgen. So werden Kationenaustauscher durch Sulfonierung hergestellt. Geeignete Sulfonierungsmittel sind dabei Schwefelsäure, Schwefeltrioxid und Chlorsulfonsäure. Bevorzugt wird Schwefelsäure mit einer Konzentration von 90 -100 %, besonders bevorzugt von 96 –

30

99 % verwendet. Die Temperatur bei der Sulfonierung liegt im Allgemeinen bei 50 - 200°C, bevorzugt bei 90 - 130°C. Falls gewünscht kann bei der Sulfonierung ein Quellungsmittel, wie z.B. Chlorbenzol, Dichlorethan, Dichlorpropan oder Methylenchlorid angewendet werden.

5

Bei der Sulfonierung wird das Reaktionsgemisch gerührt. Dabei können verschiedene Rührertypen, wie Blatt-, Anker-, Gitter- oder Turbinenrührer eingesetzt werden. Es hat sich gezeigt, dass ein radialfördernder Doppelturbinenrührer besonders gut geeignet ist.

10

Nach der Sulfonierung wird das Reaktionsgemisch aus Sulfonierungsprodukt und Restsäure auf Raumtemperatur abgekühlt und zunächst mit Schwefelsäuren abnehmender Konzentrationen und dann mit Wasser verdünnt.

15

Falls gewünscht kann der erfindungsgemäß erhaltene Kationenaustauscher in der H-Form zur Reinigung mit entionisiertem Wasser bei Temperaturen von 70 - 145°C, vorzugsweise von 105 - 130°C behandelt werden.

20

Für viele Anwendungen ist es günstig, den Kationenaustauscher von der sauren Form in die Natrium-Form zu überführen. Diese Umladung erfolgt mit Natronlauge einer Konzentration von 10-60 %, vorzugsweise 40-50 %. Im Rahmen der vorliegenden Arbeiten wurde festgestellt, dass die Temperatur bei der Umladung wichtig ist. Es hat sich gezeigt, dass bei Umladungstemperaturen von 60 -120°C, vorzugsweise 75 - 100°C keine Defekte an den Ionenaustauscherkugeln auftreten und die Reinheit besonders hoch ist.

25

Anionenaustauscher können beispielsweise durch Amidoalkylierung des Polymerisates aus Verfahrensschritt b) und nachfolgender Hydrolyse erhalten werden. Als Amidoalkylierungsmittel sind N-Hydroxymethylphthalimid und Bis-(phthalimidomethyl)-ether besonders gut geeignet.

30

Anionenaustauscher können auch durch Haloalkylierung des Polymerisates aus Verfahrensschritt b) und anschließende Aminierung hergestellt werden. Ein bevorzugtes Haloalkylierungsmittel ist Chlormethylmethylether. Aus den haloalkylierten Polymerisaten können durch Umsetzung mit einem sekundären Amin, wie Dimethylamin, schwach basische Anionenaustauscher erhalten werden. In entsprechender Weise liefert die Umsetzung der haloalkylierten Polymerisate mit tertiären Aminen, wie Trimethylamin, Dimethylisopropylamin oder Dimethylaminoethanol stark basische Anionenaustauscher.

10 Aus den erfindungsgemäßen Polymerisaten können auch auf einfache Weise Chelatharze hergestellt werden. So liefert die Umsetzung eines haloalkylierten Polymerisates mit Iminodiessigsäure Chelatharze vom Iminodiessigsäure-Typ.

15 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Ionenaustauscher zeichnen sich durch eine hohe Monodispersität, besonders hohe Stabilität und Reinheit aus.

Durch entsprechende Funktionalisierung erhält man die erfindungsgemäßen monodispersen gelförmigen Kationenaustauscher oder monodispersen gelförmigen Anionenaustauscher mit Teilchengrößen von 5 bis 500 μm .

20

Die Erfindung betrifft deshalb monodisperse gelförmige Anionenaustauscher oder monodisperse gelförmige Kationenaustauscher mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 μm , erhältlich durch

25 a) Erzeugen eines unvernetzten monodispersen Saatpolymerisats mit einer Teilchengröße von 0,5 bis 20 μm durch radikalisch initiierte Polymerisation von monoethylenisch ungesättigten Verbindungen in Anwesenheit eines nichtwässrigen Lösungsmittels mit einer Teilchengröße von 0,5 bis 20 μm ,

30 b) Zusetzen eines aktiven styrolhaltigen Monomergemisches als Feed zu diesem Saatpolymerisat, Einquellen lassen des Monomergemisches in die Saat und

Polymerisieren bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls einmal oder mehrfach Wiederholen der Schritte der Zugabe von Monomergemisch, Einquellenlassen und Polymerisieren, wobei das Monomergemisch bei der letzten Zugabe 2 bis 50 Gew.-% Vernetzer enthält und

5

- c) Funktionalisierung mittels eines Sulfonierungsmittels entweder zu Kationenaustauschern bzw. durch Amidomethylierung mit nachfolgender Hydrolyse oder durch Chlormethylierung mit nachfolgender Aminierung zu Anionenaustauschern.

10

Die erfindungsgemäß hergestellten Anionenaustauscher werden eingesetzt

- zur Entfernung von Anionen aus wässrigen oder organischen Lösungen und deren Dämpfen
- 15 - zur Entfernung von Anionen aus Kondensaten
- zur Entfernung von Farbpartikeln aus wässrigen oder organischen Lösungen und deren Dämpfen
- 20 - zur Entfärbung und Entsalzung von Glucoselösungen, Molken, Gelatinedünnbrühen, Fruchtsäften, Fruchtmosten und Zuckern, bevorzugt von mono- oder Disacchariden, insbesondere Rohrzucker, Rübenzuckerlösungen, Fructoselösungen, beispielsweise in der Zuckerindustrie, Molkereien, Stärke- und in der Pharmaindustrie,
- 25 - zur Entfernung von organischen Komponenten aus wässrigen Lösungen, beispielsweise von Huminsäuren aus Oberflächenwasser.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Anionenaustauscher eingesetzt werden zur Reinigung und Aufarbeitung von Wässern in der chemischen Industrie und Elektronikindustrie, insbesondere zur Herstellung von Reinstwasser.

5 Weiterhin können die erfindungsgemäßen Anionenaustauscher in Kombination mit gelförmigen und/oder makroporösen Kationenaustauschern zur Vollentsalzung wässriger Lösungen und/oder Kondensaten, insbesondere in der Zuckerindustrie, eingesetzt werden.

10 Für die erfindungsgemäß hergestellten Kationenaustauscher gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Anwendungen. So werden auch sie beispielsweise bei der Trinkwasseraufbereitung, bei der Herstellung von Reinstwasser (notwendig bei der Mikrochip-Herstellung für die Computerindustrie), zur chromatographischen Trennung von Glucose und Fructose und als Katalysatoren für verschiedene chemische
15 Reaktionen (wie z.B. bei der Bisphenol-A-Herstellung aus Phenol und Aceton) eingesetzt. Für die meisten dieser Anwendungen ist erwünscht, dass die Kationenaustauscher die ihnen zugedachten Aufgaben erfüllen, ohne Verunreinigungen, die von ihrer Herstellung herrühren können oder während des Gebrauchs durch Polymerabbau entstehen, an ihre Umgebung abzugeben. Das Vorhandensein von
20 Verunreinigungen im vom Kationenaustauscher abfließenden Wasser macht sich dadurch bemerkbar, dass die Leitfähigkeit und/oder der Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC Gehalt) des Wassers erhöht sind.

Die erfindungsgemäßen Kationenaustauscher sind auch für die Vollentsalzung von
25 Wasser hervorragend geeignet. Auch nach längeren Standzeiten der Entsalzungsanlagen wird keine erhöhte Leitfähigkeit beobachtet. Auch wenn die Struktur-Eigenschaftskorrelation der erfindungsgemäßen Kationenaustauscher nicht in allen Einheiten bekannt ist, ist es wahrscheinlich, dass die günstigen Leachingeigenschaften auf die besondere Netzwerkstruktur zurückzuführen sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind deshalb die Verwendung der erfindungsgemäßen Kationenaustauscher

- 5 - zur Entfernung von Kationen, Farbpartikeln oder organischen Komponenten aus wässrigen oder organischen Lösungen und Kondensaten, wie z.B. Prozess- oder Turbinenkondensaten,
- 10 - zur Enthärtung im Neutralaustausch von wässrigen oder organischen Lösungen und Kondensaten, wie z.B. Prozess- oder Turbinenkondensaten,
- 15 - zur Reinigung und Aufarbeitung von Wässern der chemischen Industrie, der Elektronik-Industrie und aus Kraftwerken,
- zur Vollentsalzung wässriger Lösungen und/oder Kondensate, dadurch gekennzeichnet, dass man diese in Kombination mit gelförmigen und/oder makroporösen Anionenaustauschern einsetzt,
- 20 - zur Entfärbung und Entsalzung von Molken, Gelatinedünnbrühen, Fruchtsäften, Fruchtmosten und wässrigen Lösungen von Zuckern.

Die vorliegende Erfindung betrifft deshalb auch

- 25 - Verfahren zur Vollentsalzung wässriger Lösungen und/oder Kondensate, wie z.B. Prozess- oder Turbinenkondensate, dadurch gekennzeichnet, dass man erfindungsgemäß monodisperse Kationenaustauscher in Kombination mit heterodispersen oder monodispersen, gelförmigen und/oder makroporösen Anionenaustauschern einsetzt,
- 30 - Kombinationen von erfindungsgemäß hergestellten monodispersen Kationenaustauschern mit heterodispersen oder monodispersen, gelförmigen und/oder

makroporösen Anionenaustauschern zur Vollentsalzung wässriger Lösungen und/oder Kondensate, wie z.B. Prozess- oder Turbinenkondensate,

- 5 - Verfahren zur Reinigung und Aufarbeitung von Wässern der chemischen, der Elektronik-Industrie und aus Kraftwerken, dadurch gekennzeichnet, dass man die erfindungsgemäßen monodispersen Kationenaustauscher einsetzt,

- 10 - Verfahren zur Entfernung von Kationen, Farbpartikeln oder organischen Komponenten aus wässrigen oder organischen Lösungen und Kondensaten, wie z.B. Prozess- oder Turbinenkondensaten, dadurch gekennzeichnet, dass man die erfindungsgemäßen monodispersen Kationenaustauscher einsetzt,

- 15 - Verfahren zur Enthärtung im Neutralaustausch von wässrigen oder organischen Lösungen und Kondensaten, wie z.B. Prozess- oder Turbinenkondensaten, dadurch gekennzeichnet, dass man die erfindungsgemäßen monodispersen Kationenaustauscher einsetzt,

- 20 - Verfahren zur Entfärbung und Entsalzung von Molen, Gelatinedünnbrühen. Fruchtsäften, Fruchmosten und wässrigen Lösungen von Zuckern in der Zucker-, Stärke- oder Pharmaindustrie oder Molkereien, dadurch gekennzeichnet, dass man die erfindungsgemäß hergestellten monodispersen Kationenaustauscher einsetzt.

Untersuchungsmethoden:

25 **Bestimmung der Stabilität von Kationenaustauschern durch Alkalisturz.**

In 50 ml 45 gew. %-ige Natronlauge werden bei Raumtemperatur 2 ml sulfoniertes Copolymerisat in der H-Form unter Rühren eingetragen. Man lässt die Suspension über Nacht stehen. Anschließend wird eine repräsentative Probenmenge entnommen.

30 Unter dem Mikroskop werden 100 Perlen betrachtet. Ermittelt wird hiervon die Anzahl perfekter, ungeschädigter Perlen.

Beispiele

Beispiel 1

5 a) Herstellung eines Saatpolymerisates

10 In einem 4 l Dreihalskolben, der mit einem Stickstoffstrom von 20 l/h gespült wurde, werden 2325 g n-Butanol, 75 g Toluol, 180 g Polyvinylpyrrolidon (Luviskol K30) 20 min gerührt, wobei man eine homogene Lösung erhält. Es werden dann unter weiterem Rühren mit 150 rpm (Umdrehungen pro Minute) 300 g Styrol, 3,75 g Sulfobernsteinsäureisooctylester-Natriumsalz und 4,5 g Resorzin zugesetzt und auf 80°C erhitzt. In das Gemisch wird eine auf 40°C temperierte Lösung aus 3 g Azodiisobuttersäure und 117 g n-Butanol auf einmal zugegeben und das Gemisch 20 h bei 80°C gehalten. Danach wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, das entstandene Polymerisat durch Zentrifugieren isoliert, zweimal mit 15 Methanol und zweimal mit Wasser gewaschen. Man erhält auf diese Weise 950g einer wässrigen Dispersion mit einem Feststoffanteil von 20 Gew.-%. Die Teilchengröße beträgt 4,5 µm, Ø (90)/Ø (10) beträgt 1,08.

20 b1) erster Feedschritt

25 In einem Kunststoffbehälter wird aus 300 g Styrol, 9,24 g 75gew.-%iges Dibenzoylperoxid, 500 g Wasser, 3,62 g ethoxyliertes Nonylphenol (Arkopal N060), 0,52 g Sulfobernsteinsäureisooctylester-Natriumsalz und 2 g 3,3',3''5,5'5''-hexa-tert-butyl-alpha, alpha', alpha''-(mesitylen-2,4,6-triyl)tri-p-kresol (Inhibitor Irganox1330) mit einem Ultraturax (3 min, rate 13500,) eine feinteilige Emulsion-I erzeugt.

30 In einem 4 l Dreihalskolben, der mit einem Stickstoffstrom von 20 l/h gespült wurde, wird eine Lösung aus 5 g Methylhydroxyethylcellulose in 2300 g entionisiertem Wasser und 200 g wässrige Dispersion aus a) eingefüllt. Bei Raumtemperatur wird unter Rühren die feinteilige Emulsion-I innerhalb von 3 Stunden mit konstanter Ge-

schwindigkeit zugepumpt. Der Ansatz wird dann 3 weitere Stunden bei Raumtemperatur bei Raumtemperatur belassen und dann 9 Stunden auf 80°C erhitzt. Danach wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, das entstandene Polymerisat durch Zentrifugieren isoliert und zweimal mit Wasser gewaschen und in Wasser dispergiert. Man erhält auf diese Weise 1500 g einer wässrigen Dispersion mit einem Feststoffanteil von 20 Gew.-%. Die Teilchengröße beträgt 8,8 µm, Ø (90)/Ø (10) beträgt 1,10.

b2) zweiter Feedschritt

In einem Kunststoffbehälter wird aus 288g Styrol, 12 g 80 Gew.-%-iges Divinylbenzol, 9,24 g Dibenzoylperoxid, 500 g Wasser, 3,62 g ethoxyliertes Nonylphenol (Arkopal N060), 0,52 g Sulfobernsteinsäureisooctylester-Natriumsalz und 2 g 3,3',3''5,5'5''-hexa-tert-butyl-alpha, alpha', alpha''-(mesitylen-2,4,6-triyl)tri-p-kresol (Inhibitor Irganox1330) mit einem Ultraturax (3 min, rate 13500,) eine feinteilige Emulsion erzeugt.

c)

In einem 4 l Dreihalskolben, der mit einem Stickstoffstrom von 20 l/h gespült wurde, wird eine Lösung aus 5 g Methylhydroxyethylcellulose in 2300 g entionisiertem Wasser und 200 g wässrige Dispersion aus b1) eingefüllt. Bei Raumtemperatur wird unter Rühren die feinteilige Emulsion aus b2) innerhalb von 3 Stunden mit konstanter Geschwindigkeit zugepumpt. Der Ansatz wird dann 3 weitere Stunden bei Raumtemperatur bei Raumtemperatur belassen und dann 9 Stunden auf 80°C erhitzt. Danach wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, das entstandene Polymerisat durch Zentrifugieren isoliert und dreimal mit Wasser gewaschen und bei 80°C getrocknet. Man erhält auf diese Weise 312 g Perlpolymerisat mit einer Teilchengröße von 16 µm. Ø (90)/Ø (10) beträgt 1,15.

d) Herstellung eines Kationenaustauschers

In einem 2 l Vierhalskolben werden 900 ml 97,32 gew.-%ige Schwefelsäure vorgelegt und auf 100°C erhitzt. In 4 Stunden werden in 10 Portionen - insgesamt 200 g trockenes Copolymerisat aus c) unter Rühren eingetragen. Anschließend wird weitere 4 Stunden bei 100°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Suspension in eine Glassäule überführt. Schwefelsäuren abnehmender Konzentrationen, beginnend mit 90 Gew.-%, zuletzt reines Wasser werden von oben über die Säule filtriert. Man erhält 1090 ml Kationenaustauscher in der H-Form. Die Teilchengröße beträgt 22 µm, $\phi(90)/\phi(10)$ beträgt 1,15.

Stabilitätstest / Alkalisturz. Anzahl perfekter Kugeln	100/100
---	---------

Beispiel 2

a) Herstellung eines Saatpolymerisates

Entsprechend Beispiel 1 a) wird ein monodisperses Saatpolymerisat mit einer Teilchengröße von 4,5 µm hergestellt.

b1) erster Feedschritt

In einem Kunststoffbehälter wird aus 300 g Styrol, 9,24 g 75Gew.-%iges Dibenzoylperoxid, 500 g Wasser, 3,62 g ethoxyliertes Nonylphenol (Arkopal N060), 0,52 g Sulfobernsteinsäureisooctylester-Natriumsalz und 2g 3,3',3''5,5'5'''-hexa-tert-butyl-alpha, alpha', alpha''-(mesitylen-2,4,6-triyl)tri-p-kresol (Inhibitor Irganox1330) mit einem Ultraturax (3 min, rate 13500,) eine feinteilige Emulsion-I erzeugt.

In einem 4 l Dreihalskolben, der mit einem Stickstoffstrom von 20 l/h gespült wurde, wird eine Lösung aus 5 g Methylhydroxyethylcellulose in 2300 g entionisiertem Wasser und 200g wässrige Dispersion aus a) eingefüllt. Bei Raumtemperatur wird

unter Rühren die feinteilige Emulsion-I innerhalb von 3 Stunden mit konstanter Geschwindigkeit zugepumpt. Der Ansatz wird dann 3 weitere Stunden bei Raumtemperatur bei Raumtemperatur belassen und dann 9 Stunden auf 80°C erhitzt. Danach wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, das entstandene Polymerisat durch Zentrifugieren isoliert und zweimal mit Wasser gewaschen und in Wasser dispergiert. Man erhält auf diese Weise 1500 g einer wässrigen Dispersion mit einem Feststoffanteil von 20 Gew.-%. Die Teilchengröße beträgt 8,5 µm, $\bar{\phi}(90)/\bar{\phi}(10)$ beträgt 1,10.

b2) zweiter Feedschritt

Unter Verwendung von 813,38 g der Emulsion-I und 200 g der wässrigen Dispersion aus b1) wird unter Beibehaltung der Bedingungen des ersten Feed-Schritts ein zweiter Feedschritt durchgeführt. Das entstandene Perlpolymerisat wird gewaschen und getrocknet. Man erhält 308 g Perlpolymerisat mit einer Teilchengröße von 15,5 µm. $\bar{\phi}(90)/\bar{\phi}(10)$ beträgt 1,15.

b3) dritter Feedschritt

Unter Verwendung von 813,38 g der Emulsion-I und 40 g Perlpolymerisat aus b2) wird unter Beibehaltung der Bedingungen des zweiten Feed-Schritts ein dritter Feedschritt durchgeführt. Das entstandene Perlpolymerisat wird gewaschen und getrocknet. Man erhält 315 g Perlpolymerisat mit einer Teilchengröße von 26 µm. $\bar{\phi}(90)/\bar{\phi}(10)$ beträgt 1,15.

b4) vierter Feedschritt

Unter Verwendung von 813,38 g der Emulsion-I und 40 g Perlpolymerisat aus b3) wird unter Beibehaltung der Bedingungen des dritten Feed-Schritts ein vierter Feedschritt durchgeführt. Das entstandene Perlpolymerisat wird gewaschen und

getrocknet. Man erhält 318 g Perlpolymerisat mit einer Teilchengröße von 49 μm .
 $\emptyset (90)/\emptyset (10)$ beträgt 1,18.

b5) fünfter Feedschritt

5

Unter Verwendung von 813,38 g der Emulsion-II aus 270 g Styrol, 30 g 80 gew.-%iges Divinylbenzol, 9,24 g Dibenzoylperoxid, 500 g Wasser, 3,62 g ethoxyliertes Nonylphenol (Arkopal N060), 0,52 g Sulfobernsteinsäureisooctylester-Natriumsalz und 2g 3,3',3''5,5'5''-hexa-tert-butyl-alpha, alpha', alpha''-(mesitylen-2,4,6-triyl)trip-kresol (Inhibitor Irganox1330) sowie 40 g Perlpolymerisat aus b4) wird unter Beibehaltung der Bedingungen des vierten Feed-Schritts ein fünfter Feedschritt durchgeführt. Das entstandene Perlpolymerisat wird gewaschen und getrocknet. Man erhält 325 g Perlpolymerisat mit einer Teilchengröße von 99 μm .
 $\emptyset (90)/\emptyset (10)$ beträgt 1,2.

15

e) Herstellung eines Kationenaustauschers

In einem 2 l Vierhalskolben werden 900 ml 98 gew.-%ige Schwefelsäure vorgelegt bei Raumtemperatur vorgelegt. Unter Rühren werden innerhalb von 15 min 200 g trockenes Copolymerisat aus b5) zudosiert. Anschließend wird in 3 h auf 120°C erhitzt und weitere 4 Stunden bei 120°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Suspension in eine Glassäule überführt. Schwefelsäuren abnehmender Konzentrationen, beginnend mit 80 Gew.-%, zuletzt reines Wasser werden von oben über die Säule filtriert. Man erhält 950 ml Kationenaustauscher in der H-Form. Die Teilchengröße beträgt 150 μm , $\emptyset (90)/\emptyset (10)$ beträgt 1,15.

20

25

Stabilitätstest / Alkalisturz.	99/100
Anzahl perfekter Kugeln	

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von monodispersen gelförmigen Ionenaustauschern mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 μm , welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man

a) ein unvernetztes monodisperses Saatpolymerisat (mit einer Teilchengröße von 0,5 bis 20 μm) durch radikalisch initiierte Polymerisation von monoethylenisch ungesättigten Verbindungen in Anwesenheit eines nichtwässrigen Lösungsmittels erzeugt,

b) zu diesem Saatpolymerisat ein aktiviertes styrolhaltiges Monomergemisch als Feed zusetzt, das Monomergemisch in die Saat einquellen lässt und bei erhöhter Temperatur polymerisiert, die Schritte Zugabe von Monomergemisch, Einquellenlassen und Polymerisieren gegebenenfalls einmal oder mehrfach wiederholt, wobei das Monomergemisch bei der letzten Zugabe 2 bis 50 Gew.-% Vernetzer enthält und

c) das entstandene Polymerisat durch Funktionalisierung in Ionenaustauscher überführt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass durch Sulfonierung im Verfahrensschritt c) Kationenaustauscher hergestellt werden.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass durch Amidomethylierung mit anschließender Hydrolyse im Verfahrensschritt c) Anionenaustauscher hergestellt werden.
4. Monodisperse gelförmige Ionenaustauscher mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 µm erhältlich durch
 - a) Erzeugen eines unvernetzten monodispersen Saatpolymerisats mit einer Teilchengröße von 0,5 bis 20 µm durch radikalisch initiierte Polymerisation von monoethylenisch ungesättigten Verbindungen in Anwesenheit eines nichtwässrigen Lösungsmittels,
 - b) Zusetzen eines aktiven styrolhaltigen Monomergemisches als Feed zu diesem Saatpolymerisat, Einquellen lassen des Monomergemisches in die Saat und Polymerisieren bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls einmal oder mehrfach wiederholen der Schritte der Zugabe von Monomergemisch, Einquellenlassen und Polymerisieren, wobei das Monomergemisch bei der letzten Zugabe 2 bis 50 Gew.-% Vernetzer enthält und
 - c) Funktionalisierung mittels eines Sulfonierungsmittels entweder zu Kationenaustauschern bzw. durch Amidomethylierung mit anschließender Hydrolyse zu Anionenaustauschern oder Chlormethylierung mit nachfolgender Aminierung.

Verfahren zur Herstellung von monodispersen gelförmigen Ionenaustauschern

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von monodispersen gelförmigen Ionenaustauschern mit einer Teilchengröße von 5 – 500 μm erhältlich durch

- a) Erzeugen eines unvernetzten monodispersen Saatpolymerisats mit einer Teilchengröße von 0,5 bis 20 μm durch radikalisch initiierte Polymerisation von monoethylenisch ungesättigten Verbindungen in Anwesenheit eines nichtwässrigen Lösungsmittels,
- b) Zusetzen eines aktiven styrolhaltigen Monomergemisches als Feed zu diesem Saatpolymerisat, Einquellen lassen des Monomergemisches in die Saat und Polymerisieren bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls einmal oder mehrfach wiederholen der Schritte der Zugabe von Monomergemisch, Einquellenlassen und Polymerisieren, wobei das Monomergemisch bei der letzten Zugabe 2 bis 50 Gew.-% Vernetzer enthält und
- c) Funktionalisierung mittels eines Sulfonierungsmittels entweder zu Kationenaustauschern bzw. durch Amidomethylierung mit anschließender Hydrolyse zu Anionenaustauschern zu Anionenaustauschern oder Chlormethylierung mit nachfolgender Aminierung.